第29卷 第2期 材 料 研 究 学 报 Vol. 29 No. 2
2015 年 2 月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH February 2015

聚合填充法制备铁/二氧化硅/聚乙烯复合颗粒*

顾玉彬 杨 勇 黄正梁 蒋斌波 包崇龙 王靖岱 阳永荣

(化学工程联合国家重点实验室 浙江大学化学工程与生物工程学院 杭州 310027)

摘 要 以用溶胶凝胶法制备的Fe/SiO_2复合颗粒作为载体负载二氯二茂锆(Cp_2ZrCl_2), 用聚合填充法催化乙烯聚合制备了Fe/SiO_2/PE复合颗粒。用扫描电镜、X射线能谱分析、红外光谱、电感耦合等离子体光谱仪、热重分析仪和激光粒度分析仪、凝胶渗透色谱等手段对复合颗粒进行了分析和表征。结果表明, Fe/SiO_2复合颗粒外层SiO_2包覆完整, 可用作Cp_2ZrCl_2的载体; Fe/SiO_2/Cp_2ZrCl_2催化剂体系在乙烯聚合过程中显示出较高的活性, 可聚合得到Fe/SiO_2/PE复合颗粒; 催化活性组分在聚合过程中不会从Fe/SiO_2复合颗粒上脱离, 生成的聚乙烯在载体表面包覆良好; Fe/SiO_2/PE复合颗粒在聚合过程中出现了明显的团聚; Fe/SiO_2/Cp_2ZrCl_2催化剂颗粒和Fe/SiO_2/PE复合颗粒的形状均不规则, 两者之间有复制效应; 改变聚合时间和聚合压力可调节Fe/SiO_2/PE复合颗粒中的Fe含量; 用Fe/SiO_2/Cp_2ZrCl_2催化剂催化乙烯聚合得到的聚乙烯, 分子量分布较窄。

关键词 无机/有机复合材料, Fe/SiO_2/PE复合颗粒, 聚合填充, 茂金属催化剂

分类号 TB333 文章编号 1005-3093(2015)02-0088-07

Preparation of Fe/SiO_2/PE Composites Through Polymerization Filling Technique

GU Yubin YANG Yong HUANG Zhengliang** JIANG Binbo BAO Chonglong WANG Jingdai YANG Yongrong

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, Department of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

*Supported by National Natural Science Foundation of China No.21406194, Specialized Research Fund for the Doctoral Program of High Education No.20130101110063, National Program on Key Basic Research Project No.2012CB720500, Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China No.LQ13B060002.

Manuscript received July 17, 2014; in revised form November 26, 2014.

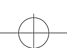
**To whom correspondence should be addressed, Tel:13858093044, E-mail:huangzhengl@zju.edu.cn

ABSTRACT Fe/SiO_2composites were prepared by sol-gel method firstly and further on which zirconcene dichloride (Cp_2ZrCl_2) was deposited to prepare a catalyst Fe/SiO_2/Cp_2ZrCl_2. Then particulates of Fe/SiO_2/PE composites were produced by polymerization filling technique with ethylene and the Fe/SiO_2/Cp_2ZrCl_2 catalysit. The obtained Fe/SiO_2/PE composite particles were characterized by scanning electron microscopy(SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy(EDX), infrared spectroscopy(IFR), inductively coupled plasma spectroscopy(ICP), thermal gravimetric analysis(TGA) and laser particle size analyzer, respectively. The results show that the Fe core was perfectly coated by a SiO_2 layer for the Fe/SiO_2 composites, which could act well as a supporter for the deposition of Cp_2ZrCl_2. The Fe/SiO_2/Cp_2ZrCl_2 catalyst showed a high activity for the ethylene polymerization process. PE chains grew and attached on the Fe/SiO_2/Cp_2ZrCl_2 composites gradually, until the Fe/SiO_2 composites were entirely coated. Moreover, the Fe/SiO_2/PE particles were found to agglomerate significantly during ethylene polymerization. Both the Fe/SiO_2/Cp_2ZrCl_2 catalysts and Fe/SiO_2/PE composites had irregular shapes, and the latter tended to duplicate the shape of the former. The Fe content in the Fe/SiO_2/PE composites can be adjusted by varying the time and pressure of the polymerization process. Finally, the range of the molecular mass distribution

* 国家自然科学基金21406194, 高等学校博士学科点专项科研基金20130101110063, 国家重点基础研究发展计划2012CB720500, 浙江省自然科学基金青年基金LQ13B060002资助项目。

2014年7月17日收到初稿; 2014年11月26日收到修改稿。

本文联系人: 黄正梁



of the PEs produced by this process is narrow.

KEY WORDS inorganic/organic composites, $Fe/SiO_2/PE$ composites, polymerization filling technique, metallocenes catalysts

金属粉末与热塑性高分子的复合材料是一种重要的工程材料, 在热传导、电磁屏蔽、电加热等领域得到了广泛的应用[1-5]。铁粉具有高磁导率、高饱和磁化强度、良好的导电性, 而聚乙烯具有单体丰富和性能优良等优点。用铁粉对聚乙烯改性可增强聚乙烯的物理、机械性能[6], 制备出的铁/聚乙烯复合材料具有高磁导率以及高介电常数等特性, 在电磁屏蔽[3]、微波传输[7]等领域有广阔的应用前景。

无机/有机复合材料的制备方法主要有机械共混法[6]、溶胶凝胶法[8]、聚合法[9~13]等, 其中聚合法又分为乳液聚合法[9, 10]、悬浮聚合法[11]、界面聚合法[12]、聚合填充法[13]等。Yang 等[7]用机械共混法将 Fe/SiO_2 复合颗粒分散于聚二甲基硅氧烷(PDMS)弹塑体中, 制备出高磁导率及高介电常数的 Fe/SiO_2/PDMS 复合材料, 并通过调整复合材料中 Fe 含量来调节其磁导率及介电常数。但是, 机械共混法存在填料分布不均匀的缺点。陈霞等[9]以氯金酸为前驱体, 十二烷基硫醇为稳定剂, 硼氢化钠为还原剂, 用相转移法制备了单分散的纳米金粒子, 进一步通过乳液聚合的方法制备了纳米金/聚苯乙烯复合颗粒。Majidi 等[10]以偶氮二异丁腈为引发剂, 十六烷烃为疏水剂, 通过无皂乳液聚合的方法合成了四氧化三铁/聚苯乙烯磁性纳米粒子。Suslick 等[14]在超声辐射条件下将有机金属前驱体 $Fe(CO)_5$ 在含聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的辛醇溶液中分解, 制得 Fe/PVP 复合颗粒。但是, 用这种方法制备的 Fe/PVP 复合颗粒因 Fe 与 PVP 之间界面作用力弱而容易分离。聚合填充法, 是一种在聚合阶段引入填料的聚合方法。用聚合填充法使兼有催化作用的无机粒子进入聚合物基体中心, 聚合物直接以化学键接于或强烈吸附在无机粒子表面。Roberta Sulcis 等[13]用聚合填充法制备橡胶轮胎/高密度聚乙烯(HDPE)复合材料, 证实橡胶轮胎与 HDPE 之间存在较强的相互作用, 其应力应变性能与传统机械共混法制备的橡胶轮胎/高密度聚乙烯复合材料相比有明显的提升。本文用聚合填充法制备 $Fe/SiO_2/PE$ 复合颗粒, 以溶胶凝胶法制备的 Fe/SiO_2 复合颗粒作为载体负载茂金属催化剂, 再催化乙烯聚合制备 $Fe/SiO_2/PE$ 复合材料。

1 实验方法

1.1 实验试剂

纳米铁粉(99.9%纯, 79 nm); KH-792 硅烷偶联剂 ($NH_2(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$); 正硅酸乙酯(TEOS, 化学纯); 甲基铝氧烷(MAO, 10%甲苯溶液); Cp_2ZrCl_2(99%纯), 配制成 1g/L 甲苯溶液使用; 乙烯(聚合级), 使用前经铜分子筛和 0.4 nm 分子筛除水除氧; 氨水(分析纯); 甲苯(分析纯), 使用前先在 4Å 分子筛中浸泡 72h, 再经溶剂精制系统除水除氧。

本文所有涉及对水氧敏感物质的操作, 均用 Schlenk 技术在无水无氧条件下进行。

1.2 Fe/SiO_2 复合颗粒的制备

由于铁粉表面缺少羟基, 不利于 SiO_2 在其表面沉积, 因此先用 KH-792 硅烷偶联剂对铁粉进行表面改性。

取 1.92 g 铁粉加入 400ml 乙醇水溶液(体积比 1∶1)中, 在 40℃加热搅拌 0.5h; 然后加入 15 mlKH-792 的乙醇溶液(体积比 1∶2), 搅拌均匀后加入 20 ml 氨水, 使溶液呈碱性; 然后缓慢加入 25 ml 正硅酸乙酯(TEOS)并搅拌 3 h; 取出样品, 过滤、乙醇洗涤后在 70℃真空干燥 24 h。

1.3 $Fe/SiO_2/Cp_2ZrCl_2$ 催化剂的制备

对上述制得的 Fe/SiO_2 复合载体进一步进行除水除氧处理。将 Fe/SiO_2 复合载体在 110℃加热真空干燥 4 h, 随后的操作均在氮气保护下进行。取 2.09 g Fe/SiO_2 复合载体分散于 50 ml MAO 中, 在 40℃加热搅拌 4h; 静置沉降后倾析出上层清液, 并用甲苯洗涤残留固体 3 次; 然后在 60℃加热真空干燥 2 h, 得到黑色固体粉末。

取上述固体粉末负载催化剂前体 Cp_2ZrCl_2。将固体粉末置于 250 ml 三口烧瓶内, 加入 100 ml 甲苯和 62 mlCp_2ZrCl_2 甲苯溶液后在 40℃下加热搅拌 8 h, 静置沉降后倾析出上层清液并用甲苯洗涤残留固体 3 次; 然后在 40℃下加热真空干燥 2 h。

1.4 催化乙烯聚合评价

在 1 L 瑞士 Buchi AG 压力反应釜中进行乙烯淤浆聚合, 评价 $Fe/SiO_2/Cp_2ZrCl_2$ 催化剂的催化乙烯聚合性能。该反应器可耐温 250℃, 耐压 6 MPa, 并且有可视窗口; 可通过数据采集软件实现远端操作以及数据的存储功能; 用夹套控温保证聚合过程中温度波动在±2℃范围内。实验时, 先对反应釜进行干燥处理, 在 95℃循环水浴下真空抽排 3 h 后用氮气置换 3 次, 再用乙烯置换 3 次。然后降温至 50℃, 依次加入甲苯(350 ml)、助催化剂 MAO(Al/Zr 摩尔比为 4055), 转速设为 350 r/min。温度稳定在 40℃后

加入催化剂(100−300 mg), 然后连续通入乙烯进行聚合反应, 反应时总压力控制在一定数值。用乙烯质量流量计实时记录乙烯的消耗速率。一定反应时间后加入乙醇终止反应, 取出淤浆溶液, 过滤后用乙醇多次洗涤聚合产物, 最后将聚合产物放入真空烘箱, 在60℃干燥24 h。

1.5 材料的表征

用Hitachi S-4700(II)型场发射扫描电镜(SEM)自带的X射线能谱(EDX)对复合颗粒表面的元素进行分析。在电感耦合等离子体光谱仪(ICPE-9000)上测定催化剂中Zr含量。将Fe/SiO_2、$Fe/SiO_2/PE$分别与溴化钾混合制备样品, 在Nicolet 5700型傅里叶红外光谱仪上测量红外光谱。在氮气流下用TGA/SDPA851e热重分析仪对$Fe/SiO_2/PE$复合颗粒进行热失重分析, 从25℃升温到800℃, 升温速率为10℃/min。用马尔文激光粒度分析仪(Mastersizer 2000)测定Fe/SiO_2复合颗粒、$Fe/SiO_2/Cp_2ZrCl_2$催化剂颗粒、$Fe/SiO_2/PE$复合颗粒的平均粒径及粒径分布曲线。聚乙烯产品的分子量(MW)及分子量分布(MWD)在AllianceGPC2000型凝胶渗透色谱(GPC)仪上测定, 测试温度150℃, 聚苯乙烯作为标样, 三氯苯为溶剂, 流量为1.0 ml/min。

2 结果和讨论

2.1 Fe/SiO_2复合颗粒

用正硅酸乙酯在碱性乙醇水溶液中的水解缩聚, 在纳米铁粉表面包覆SiO_2层制得Fe/SiO_2复合颗粒。图1给出了Fe/SiO_2复合颗粒的扫描电镜图。从图1可以看出, Fe/SiO_2复合颗粒的形状不规则, 粒径为微米级, 远大于纳米铁粉的粒径(79 nm)。因为纳米铁粉表面自由能极高, 容易自发团聚, 并在TEOS的水解缩聚反应中固化[7], 所以单个Fe/SiO_2复合颗粒含有若干纳米铁粉。图2给出了Fe/SiO_2复合颗粒的表面元素分析结果。从图2可以看出, Fe/SiO_2复合颗粒的表面含有Si、O、C和Fe四种元素, Si和O的含量远高于Fe的含量。这说明, 纳米Fe粉被SiO_2基本包覆完整。在Si右侧的特征峰来自喷金处理的Pt元素。

2.2 $Fe/SiO_2/Cp_2ZrCl_2$催化剂的催化性能

在进行乙烯聚合实验前, 用电感耦合等离子体光谱仪测定$Fe/SiO_2/Cp_2ZrCl_2$催化剂上Zr元素的含量。结果表明, 其负载量为0.256wt%。当聚合温度为40℃、Al/Zr摩尔比为4055时, 在不同反应时间和聚合压力条件下$Fe/SiO_2/Cp_2ZrCl_2$催化剂的聚合活性如表1所示。由表1可知, 当其它条件一定时聚合压力提高, $Fe/SiO_2/Cp_2ZrCl_2$催化剂的聚合活性变高; 反应时间延长, 聚合活性降低, 催化剂活性衰减较

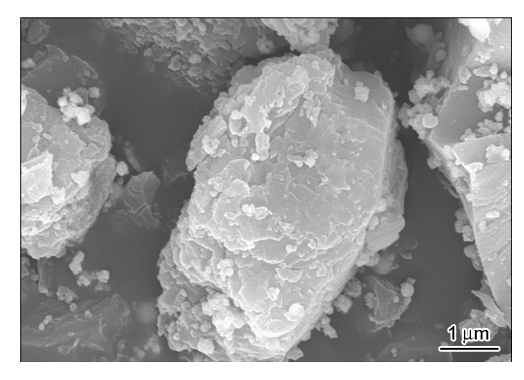


图1 Fe/SiO_2复合颗粒的扫描电镜照片
Fig.1 SEM image of Fe/SiO_2 composites

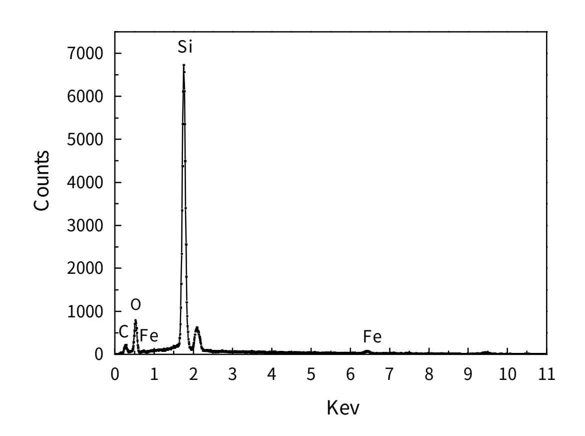
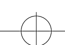


图2 Fe/SiO_2复合颗粒的EDX谱图
Fig.2 EDX Spectrum of Fe/SiO_2composites

表1 不同聚合条件下$Fe/SiO_2/Cp_2ZrCl_2$催化剂的活性以及Fe含量
Table1 The activity of $Fe/SiO_2/Cp_2ZrCl_2$ catalysts and the Fe content under different polymerization conditions

Batch	Temperature /℃	Reaction time/min	Al/Zr molar ratio	Pressure /MPa	Productivity/ (kgPE/molZr·h·MPa)	Fe/SiO_2 content/%	Fe content/%
1	40	10	4055	0.6	1467.5	24.31	7.15
2	40	10	4055	0.8	3453.5	8.04	2.36
3	40	15	4055	0.8	2272.5	7.30	2.14



快。实验结果表明, $Fe/SiO_2/Cp_2ZrCl_2$催化剂体系在乙烯聚合过程中显示出一定的活性, Fe/SiO_2复合颗粒可以充当茂金属催化剂载体, 催化乙烯聚合得到$Fe/SiO_2/PE$复合颗粒。

在Fe/SiO_2/ Cp_2ZrCl_2催化剂的催化作用下, 乙烯聚合填充生成$Fe/SiO_2/PE$复合颗粒的过程示意图如图3所示。聚乙烯链从$Fe/SiO_2/Cp_2ZrCl_2$催化剂的活性位上开始生长, 逐渐包覆Fe/SiO_2载体, 最终形成$Fe/SiO_2/PE$复合颗粒。

2.3 Fe/SiO₂/PE复合颗粒的形貌及粒径分布

图4给出了$Fe/SiO_2/Cp_2ZrCl_2$催化剂和$Fe/SiO_2/PE$复合颗粒的扫描电镜图。由图4可知, 两者形态都不是特别规则。在聚乙烯颗粒生长过程中催化剂颗粒充当模板, 催化剂颗粒与聚乙烯颗粒之间存在复制效应[15, 16]。因为催化剂颗粒形状不规则, 制得的$Fe/SiO_2/PE$复合颗粒形状也不规则。

$Fe/SiO_2/Cp_2ZrCl_2$催化剂的粒径分布, 如图5所示。$Fe/SiO_2/PE$复合颗粒的粒径分布, 如图6所示。$Fe/SiO_2/Cp_2ZrCl_2$催化剂平均粒径为7.95±1 μm, $Fe/SiO_2/PE$复合颗粒的平均粒径为834.73±50 μm。将$Fe/SiO_2/PE$复合颗粒粒径分布按照催化剂活性归一化[17], 即先假设聚合过程中无细粉以及团聚现象出现, 聚合物颗粒的粒径按照公式

$$d_{\text{pol,n}} = \frac{d_{\text{pol}}}{\sqrt[3]{Y+1}} \tag{1}$$

进行归一化, 结果如图7所示。式中Y-聚合物产率,

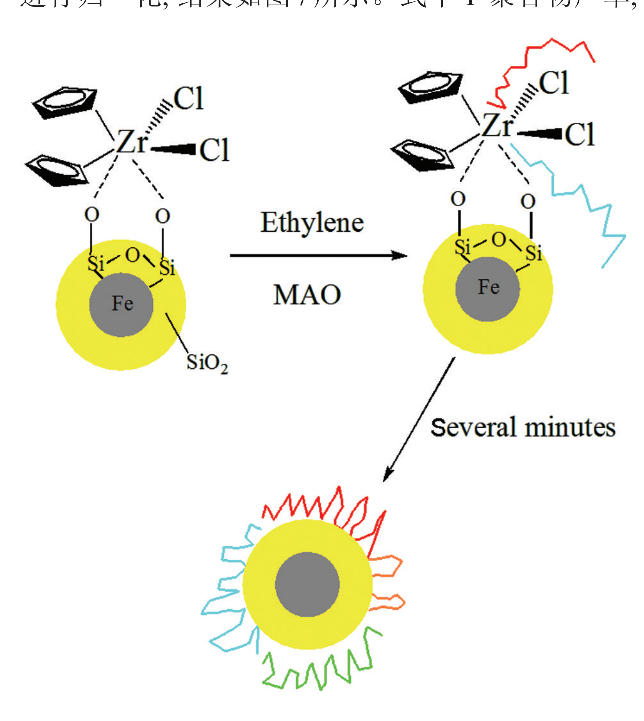


图3 $Fe/SiO_2/PE$复合颗粒的生成路径

Fig.3 Proposed procedure for the formation of $Fe/SiO_2/PE$ composites

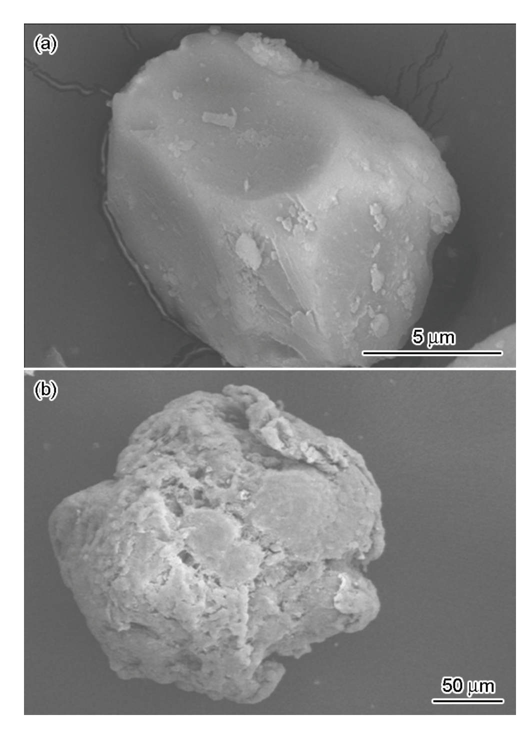


图4　$Fe/SiO_2/Cp_2ZrCl_2$催化剂和$Fe/SiO_2/PE$复合颗粒的扫描电镜照片

Fig.4 SEM images of $Fe/SiO_2/Cp_2ZrCl_2$ catalysts (a) and $Fe/SiO_2/PE$ composites(b)

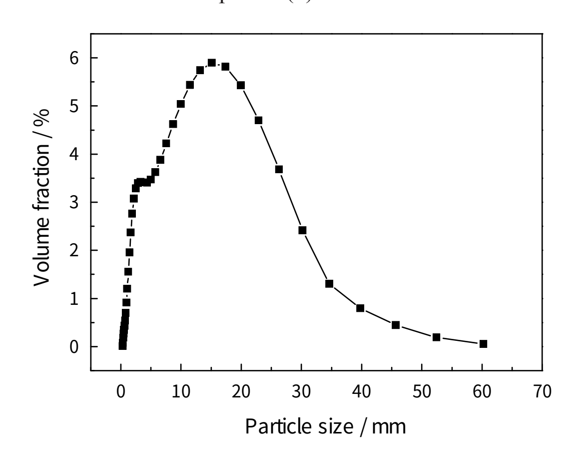


图5 $Fe/SiO_2/Cp_2ZrCl_2$催化剂的粒径分布

Fig.5 Particle size distribution of $Fe/SiO_2/Cp_2ZrCl_2$ catalysts

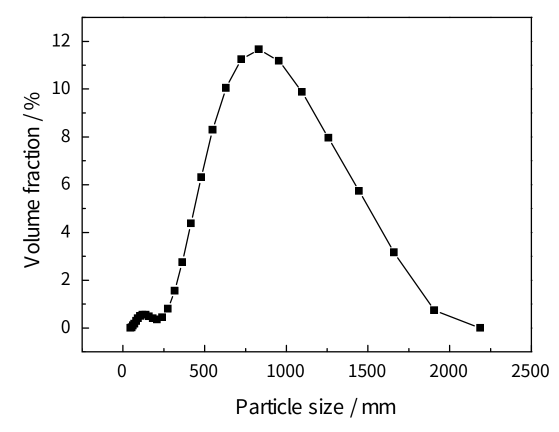


图6 $Fe/SiO_2/PE$复合颗粒粒径分布曲线

Fig.6 Particle size distribution of $Fe/SiO_2/PE$ composites

$g_{polymer}/g$-cat; d_{pol}-聚合物颗粒粒径; $d_{pol,n}$-聚合物颗粒归一化粒径。

若归一化后聚合物与催化剂的粒径分布曲线完全重合，表明聚合物颗粒与催化剂存在很好的复制效应，无细粉以及团聚现象出现；聚合物的粒径分布曲线位于催化剂的粒径分布曲线的左侧，表明聚合过程中有细粉出现；位于右侧则表明聚合过程中聚合物颗粒出现团聚现象。从图7可以发现，Fe/SiO$_2$/PE复合颗粒归一化后的粒径分布曲线与Fe/SiO$_2$/Cp$_2$ZrCl$_2$催化剂粒径分布曲线偏离较大，且位于Fe/SiO$_2$/Cp$_2$ZrCl$_2$催化剂粒径分布曲线右侧，表明在乙烯聚合过程中Fe/SiO$_2$/PE复合颗粒出现了明显团聚。

2.4 Fe/SiO$_2$/PE复合颗粒的红外光谱

图8给出了Fe/SiO$_2$复合颗粒及Fe/SiO$_2$/PE复合颗粒的红外光谱图。从图8可以看出，Fe/SiO$_2$复合颗粒的红外光谱图中含有SiO$_2$的特征吸收峰，分别为1047.9 cm^{-1}处的Si-O-Si不对称伸缩振动峰以及450.98 cm^{-1}处的Si-O弯曲振动峰；Fe/SiO$_2$/PE复合颗粒的红外光谱图中含有聚乙烯的特征峰，分别为2917.69、2849.43 cm^{-1}处的-CH伸缩振动峰、1472.92 cm^{-1}处的C-H面内弯曲振动峰、718.53 cm^{-1}处的C-H面外弯曲振动峰，而SiO$_2$的特征吸收峰几乎消失。这些结果表明，Fe/SiO$_2$复合颗粒经聚合后基本被聚乙烯包覆完整。

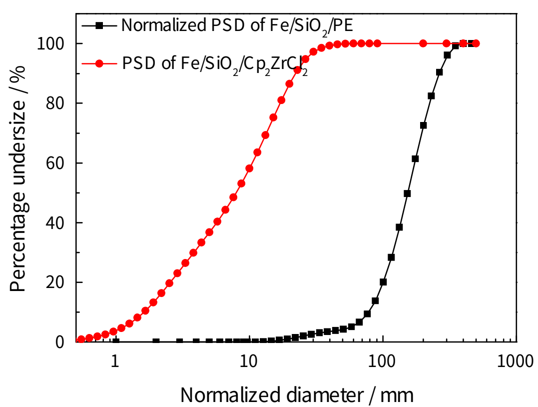


图7 Fe/SiO$_2$/Cp$_2$ZrCl$_2$催化剂粒径分布和Fe/SiO$_2$/PE复合颗粒的归一化粒径分布对比

Fig.7 Comparison of Fe/SiO$_2$/Cp$_2$ZrCl$_2$ catalysts particle size distributionand normalizedFe/SiO$_2$/PE compositesparticle size distribution

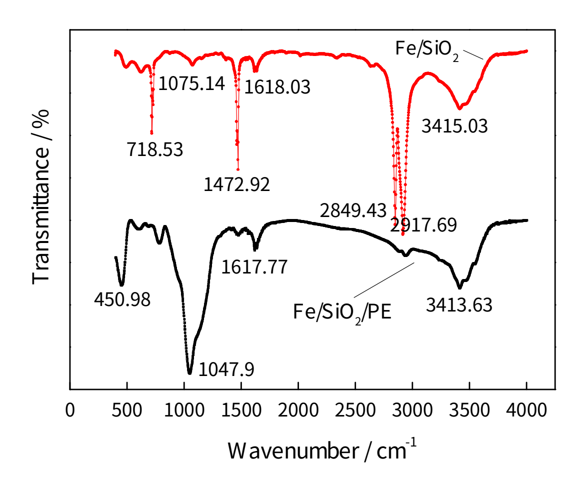


图8 Fe/SiO$_2$和Fe/SiO$_2$/PE复合颗粒的红外光谱

Fig.8 FTIR spectra of Fe/SiO$_2$and Fe/SiO$_2$/PE composites

当磁铁靠近Fe/SiO$_2$/PE复合颗粒时几乎所有的复合颗粒都可以被磁铁吸引，如图9所示。这表明，生成的聚乙烯在Fe/SiO$_2$复合颗粒表面包覆良好，催化活性组分在聚合过程中较少从Fe/SiO$_2$复合颗粒上脱离。

2.5 热重分析(TGA)

在反应温度40 ℃，反应压力0.8 MPa，Al /Zr比为4055，反应时间为30 min条件下制备的Fe/SiO$_2$/PE复合颗粒，其热重分析(TGA)结果如图10所示。温度低于200℃的失重是由于残留有机溶剂或水分的挥发，在450℃以上聚乙烯开始分解，失重达到94.5%，剩余的物质为无法分解的Fe/SiO$_2$复合颗粒。

当聚合温度为40℃、Al /Zr摩尔比为4055、在不同反应时间和聚合压力条件下Fe/SiO$_2$/PE复合颗粒中Fe/SiO$_2$和Fe的含量，如表1所示。由表1可知，当其他条件一定而聚合压力增大或聚合时间延长时，



图9 吸附在磁铁上的Fe/SiO$_2$/PE复合颗粒

Fig.9 Fe/SiO$_2$/PE composites adsorbed on the magnet

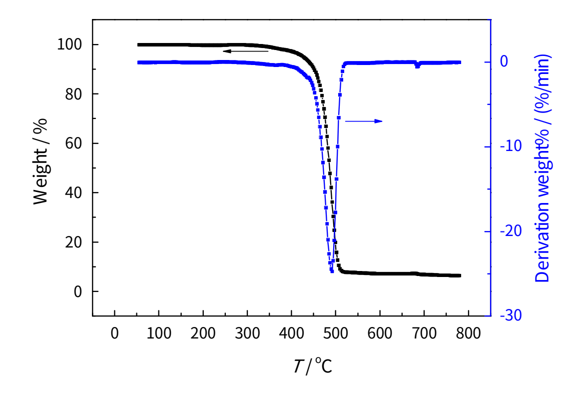
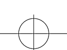


图10 Fe/SiO$_2$/PE复合颗粒的热重分析

Fig.10 TGA results of Fe/SiO$_2$/PE composites



$Fe/SiO_2/PE$ 复合颗粒中 Fe/SiO_2 和 Fe 的含量降低。这表明, 可调节聚合时间和聚合压力来改变 $Fe/SiO_2/PE$ 复合颗粒中的 Fe 含量。

2.6 聚乙烯分子量、分子量分布

反应温度 40℃、反应压力 0.8 MPa、Al /Zr 比为 4055 以及反应时间为 30 min 条件下, $Fe/SiO_2/Cp_2ZrCl_2$ 催化剂催化乙烯聚合得到的聚乙烯分子量分布曲线如图 11 所示。其中数均分子量为 26.9 万, 分子量分布指数 PDI 值为 1.71, 保持了均相茂金属催化

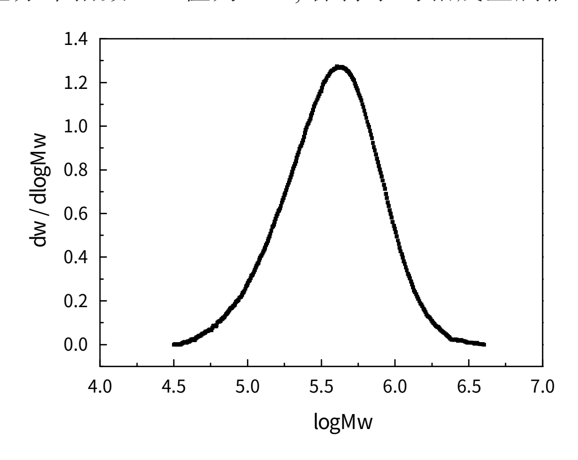


图 11 $Fe/SiO_2/PE$ 复合颗粒中 PE 的分子量分布曲线

Fig.11 MWD of PE in $Fe/SiO_2/PE$ composites

剂制备聚乙烯时聚乙烯分子量分布较窄的特性。其原因是, 在制备 Fe/SiO_2 复合载体时 SiO_2 以薄片形式包覆在铁粉表面, 具备较为单一的孔道结构, 此外在聚合过程中催化剂颗粒没有发生明显的破碎行为, 从而保持了活性中心载体环境的均一性。

3 结　论

1. 以 Fe/SiO_2 复合颗粒作为载体负载茂金属催化剂, 催化乙烯聚合可制备 $Fe/SiO_2/PE$ 复合颗粒。用溶胶凝胶法制得的微米级 Fe/SiO_2 复合颗粒外层 SiO_2 包覆完整, 能较好地负载 Cp_2ZrCl_2; $Fe/SiO_2/Cp_2ZrCl_2$ 催化剂体系在乙烯聚合过程中显示出一定的活性, 可聚合得到 $Fe/SiO_2/PE$ 复合颗粒。

2. $Fe/SiO_2/Cp_2ZrCl_2$ 催化剂颗粒和 $Fe/SiO_2/PE$ 复合颗粒的形状均不是特别规则。在乙烯聚合过程中 $Fe/SiO_2/PE$ 复合颗粒发生团聚。催化活性组分在聚合过程中较少从 Fe/SiO_2 复合颗粒上脱离, 生成的聚乙烯在载体表面包覆良好。改变聚合时间和聚合压力可调节 $Fe/SiO_2/PE$ 复合颗粒中的 Fe 含量。$Fe/SiO_2/Cp_2ZrCl_2$ 催化剂催化乙烯聚合得到的聚乙烯分子量分布较窄, 保持了均相茂金属催化剂制备聚乙烯时聚乙烯分子量分布较窄的特性。

参 考 文 献

1 N. M. Sofian, M. Rusu, R. Neagu, E. Neagu, Metal powder-filled polyethylene composites. V. Thermal properties, Journal of Thermoplastic Composite Materials, **14**(1), 20(2001)

2 Y. P.Mamunya, Y. V.Muzychenko, P. Pissis, E. V. Lebedev, M. I. Shut, Processing, structure, and electrical properties of metal-filled polymers, Journal of Macromolecular Science-Physcis, B40(3-4), 591(2001)

3 MAO Jian, TU Mingjing, CHEN Jiazhao, HUANG Wanxia, WU Hang, XIE Ning, Study on the complex permeability of Ni/polythene composite material, Journal of Functional Materials and Devices, **5**(1), 53(1999)
(毛　健, 涂铭旌, 陈家钊, 黄婉霞, 吴　航, 谢　宁, Ni/聚乙烯复合材料复磁导率研究, 功能材料与器件学报, **5**(1), 53(1999))

4 K. Ghosh, S. N. Maiti, Mechanical properties of silver-powder-filled polypropylene composites, Journal of Applied Polymer Science, **60**(3), 323(1996)

5 I. H. Tavman, Thermal and mechanical properties of copper powder filled poly(ethylene) composites, Powder Technology, **91**(1), 63 (1997)

6 GUI Zutong, REN Zhaoyu, LI Xiuhua, LU Xiao, YU Yuanzhang, Progress of polyolefin composites prepared with polymerization-filling process, China Synthetic Resin and Plastics, **18**(1), 1(2001)
(桂祖桐, 任照玉, 李秀华, 卢晓, 于元章, 聚合填充法聚烯烃复合材料的进展, 合成树脂及塑料, **18**(1), 1(2001))

7 T. I. Yang, R. Brown, L. Ckempel, P.Kofinas, Controlled synthesis of core-shell iron-silica nanoparticles and their magneto-dielectric properties in polymer composites, Nanotechnology, **22**(10), 105601 (2011)

8 Y. J. Wang, Y. Xiong, F. Chen, G. S. Luo, Preparation of core-shell glass bead/polysulfone microspheres with two-step sol-gel process, Journal of Applied Polymer Science, **99**(6), 3365(2006)

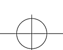
9 CHEN Xia, ZHAI Cuiping, Preparation of nano-gold/polystyrene composite nanoparticles via emulsion polymerization, Chemical Research, **25**(1), 20(2014)
(陈　霞, 翟翠萍, 乳液聚合法制备纳米金/聚苯乙烯复合粒子, 化学研究, **25**(1), 20(2014))

10 CHEN Yan, ZHANG Le, HAN Pengde, WANG Lixi, Zhang Qitu, Effect of different carboxylic acid on fluorescence properties of terbium ternary complexes, Journal of Nanjing University of Technology (Natural Science Edition), **34**(4), 55(2012)
(陈　雁, 张　乐, 韩朋德, 王丽熙, 张其土, 不同羧酸配体对铽三元配合物发光性能的影响, 南京工业大学学报:自然科学版, **34**(4), 55(2012))

11 J. Shim, J. Kim, H. Kim, Zinc oxide/polymethylmethacrylate composite microspheres by in situ suspension polymerization and their morphological study, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **207**(1), 105(2002)

12 H. Lee, S.Rwei, L. Wang, P. Chen, Preparation and characterization of core–shell polyaniline–polystyrene sulfonate@Fe_3O_4 nanoparticles, Materials Chemistry and Physics, **112**(3), 805(2008)

13 R. Sulcis, L.Lotti, S. Coiai, F. Ciardelli, E. Passaglia, Novel HDPE/ground tyre rubber composite materials obtained throughin-situ polymerization and polymerization filling technique, Journal of Ap-



plied Polymer Science, **131**(10), 40313(2014)

14 K. S. Suslick, M. M. Fang, T. Hyeon, Sonochemical synthesis of iron colloids, Journalof The American Chemical Society, **118**(47), 11960(1996)

15 G. Cecchin, E. Marchetti, G. Baruzzi, On the mechanism of polypropylene growth over $MgCl_2/TiCl_4$catalyst systems, Macromolecular Chemistryand Physics, **202**(10), 1987(2001)

16 R. A. Hutchinson, C. M. Chen, W. H. Ray, Polymerization of olefins through heterogeneous catalysis x: modeling of particle growth and morphology, Journal of Applied Polymer Science, **44**(8), 1389 (1992)

17 Y. A. I. Banat, Fines generation in gas-phase ethylene polymerization, KoninklijkeWöhrmann, 2006

